# JP2002122981

# Title: REFLECTIVE PHOTOMASK

### Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reflective photomask capable of preventing the damage of the surface of a reflecting layer in a production process without complexing the production process. SOLUTION: The reflective photomask 10 has a substrate 11 comprising Si, glass or the like, a reflecting layer 12 formed on the substrate 11 and comprising a multilayer film obtained by alternately laminating Mo and Si, a buffer layer 13 formed on the reflecting layer 12 and comprising Ru and an absorbent pattern 14 formed on the buffer layer 13 with a prescribed pattern shape and comprising a material capable of absorbing soft X-rays, e.g. TaN.

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-122981 (P2002-122981A)

(43)公開日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		酸別記号	FΙ		Ť	7]ド(参考)
G 0 3 F	1/16		C 0 3 F	1/16	Λ	$2H\bar{0}95$
					E	5 F O 4 6
H01L	21/027		H01L	21/30	531M	

審査請求 未請求 請求項の数12 〇L (全 11 頁)

(21) 出顧番号 特願2000-314292(P2000-314292)

(22) 出顧日 平成12年10月13日(2000.10.13)

(出願人による申告)「国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「超先端電子技術開発促進事業(超先端電子技術開発促進事業)」技術開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)」

(71)出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八迳区梅雞洞416

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出顧人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外1名)

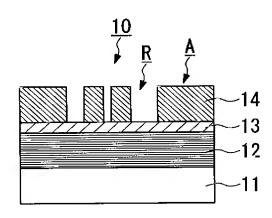
最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 反射型フォトマスク

## (57)【要約】

【課題】 製造工程を複雑にすることなく、製造工程における反射層表面の損傷を防止し得る反射型フォトマスクを提供する。

【解決手段】 本発明の反射型フォトマスク10は、Si、ガラス等からなる基板11と、基板11上に形成され、MoとSiが交互に積層された多層膜からなる反射層12と、反射層12上に形成されたRuからなるバッファ層13と、所定のパターン形状をもってバッファ層13上に形成された軟X線を吸収し得るTaN等の材料からなる吸収体パターン14とを有している。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、前記基板上に形成され、2種の 異なる膜が交互に積層された多層膜からなる反射層と、 前記反射層上に形成された金属膜からなるバッファ層 と、所定のパターン形状をもって前記バッファ層上に形 成された軟X線を吸収し得る材料からなる吸収体パター ンとを有することを特徴とする反射型フォトマスク。

【請求項2】 前記バッファ層を構成する金属膜がルテニウムであることを特徴とする請求項1 に記載の反射型フォトマスク。

【請求項3】 前記ルテニウムからなる金属膜の膜厚が 3 n m以下であることを特徴とする請求項2に記載の反射型フォトマスク。

【請求項4】 前記吸収体パターンが形成されていない 領域における前記バッファ層の膜厚が他の部分のバッフ ァ層の膜厚よりも薄くなっていることを特徴とする請求 項1ないし3のいずれか一項に記載の反射型フォトマス ク。

【請求項5】 基板と、前記基板上に形成され、2種の異なる膜が交互に積層された多層膜からなる反射層と、前記反射層上に形成された金属膜からなり、所定のパターン形状を有するバッファ層と、前記バッファ層と同一のパターン形状をもって前記バッファ層上に形成された軟X線を吸収し得る材料からなる吸収体パターンとを有することを特徴とする反射型フォトマスク。

【請求項6】 前記バッファ層を構成する金属膜がルテニウムであることを特徴とする請求項5に記載の反射型フォトマスク。

【請求項7】 基板と、前記基板上に形成され、2種の異なる膜が交互に積層された多層膜からなる反射層と、前記反射層上に形成された金属膜からなる第1のバッファ層と、前記第1のバッファ層上に形成され、所定のパターン形状を有する第2のバッファ層と、前記第2のバッファ層と同一のパターン形状をもって前記第2のバッファ層上に形成された軟X線を吸収し得る材料からなる吸収体パターンとを有することを特徴とする反射型フォトマスク。

【請求項8】 前記第1のバッファ層を構成する金属膜がルテニウムであることを特徴とする請求項7に記載の 反射型フォトマスク。

【請求項9】 前記ルテニウムからなる金属膜の膜厚が 3 nm以下であることを特徴とする請求項8に記載の反射型フォトマスク。

【請求項10】 前記吸収体パターンが形成されていない領域における前記第1のバッファ層の膜厚が他の部分の第1のバッファ層の膜厚よりも薄くなっていることを特徴とする請求項7ないし9のいずれか一項に記載の反射型フォトマスク。

【請求項11】 前記反射層を構成する2種の異なる膜がモリブデン膜とシリコン膜であることを特徴とする請

求項1ないし10のいずれか一項に記載の反射型フォトマスク。

【請求項12】 前記基板と前記反射層との間に、前記 反射層の内部応力を相殺して緩和するための応力緩和層 が設けられたことを特徴とする請求項1ないし11のいずれか一項に記載の反射型フォトマスク。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、反射型フォトマスクに関し、半導体製造プロセスにおいて特に軟X線を用いた高解像度のフォトリソグラフィー技術に用いて好適な反射型フォトマスクに関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】半導体製造プロセスのフォトリソグラフィー工程において、高集積化のためにデザインルールが縮小されるに従って、現在の技術よりも高い解像度を有する露光技術が必要となってきている。現在、DUV(deep-ultraviolet)光を利用した露光技術は、波長248mmの光源を利用することによって250mm程度の描画サイズの露光が可能である。これに対して、より短い193mmの波長の光源を使用する新たなDUV露光技術は、100~130mm程度の描画サイズの露光が可能になると期待されている。さらに、100mm以下の描画サイズを実現する露光技術として、軟X線と呼ばれるEUV(extream-ultraviolet)領域の露光波長を利用すると、5~70mm程度の描画サイズの露光が可能になると期待されており、現在これに関する研究が盛んに行われている。

【0003】EUVを使用する露光技術は、従来のDU V領域までの露光技術とは顕著に異なる点がある。それはEUV領域ではほとんどの物質が大きい光吸収性を有するため、既存の透過型フォトマスクとは違って、反射型フォトマスクを使用しなければならないということである。一般的なEUV用フォトマスクは、EUV領域での反射率の大きいミラー(反射鏡)上にEUV光を吸収し得る吸収体からなるパターンを形成したものである。したがって、反射鏡の表面が吸収体パターンで覆われた領域が吸収領域、吸収体パターンがなく、反射鏡表面が露出した領域が反射領域となる。ここで用いる反射鏡は、モリブデンとシリコン(Mo/Si)、ベリリウムとシリコン(Be/Si)等の異種の膜を交互に積層して多層膜を形成したものである。

【0004】図11はこの種のフォトマスク110の構造を示しており、シリコン、ガラス等の基板111上に上記の多層膜からなる反射層112が形成され、反射層112上に所望のパターンを有する窒化タンタル(TaN)膜などからなる軟X線の吸収体パターン113が形成されている

【0005】しかしながら、図11に示したように、反射層112上に吸収体パターン113を直接形成する構

造では、吸収体のパターニング (エッチング) 時に、反 射層表面の露出した部分がエッチングされて損傷を受 け、反射率が低下するという問題が発生した。さらに吸 収体パターンを形成した後、図16に示すように、吸収 体パターン113の欠陥(例えば図16における左端の 吸収体パターンではエッチング残渣の部分113a、隣 の吸収体パターンでは欠けの部分113b)が発生した 場合、集束イオンビーム (Focused Ion Beam, 以下、F IBと略記する)を用いてこれらの欠陥を修正すること がある。すなわち、FIBを照射した際のエッチング作 用により残渣の部分113aだけを局所的に除去した り、所定のガス雰囲気中でFIBを照射することでパタ ーンの欠けの部分113bに局所的に吸収体を堆積さ せ、埋め込むことができる。この工程をマスクリペア工 程と呼ぶが、上記図11の構造ではこのマスクリペア工 程においてもFIB照射が反射層表面に損傷を与える恐 れが充分にあった。

【0006】そこで、この問題を解決する方法として、以下の2つの方法が提案された。第1の方法は図12に示す構造のフォトマスクを用いるものであり、E.Hoshin o et al.,"Process Scheme for Removing Buffer Layer on Multilayer of EUVLMask",Digest of papers, Photomask Japan p.75,2000に開示されている。このフォトマスク120は、吸収体パターン124の下にシリコン酸化膜( $SiO_x$ )からなるバッファ層123が形成されている。このフォトマスク120を製造する際には、図13(a)に示すように、基板121上に多層膜からなる反射層122を形成し、図13(b)に示すように、反射層122上にバッファ層123 aを成膜し、図13(c)に示すように、さらにバッファ層123 a上に吸収体層124 aを成膜する。

【0007】次に、図13(d)に示すように、フォトリソグラフィー技術により吸収体層124aをパターニングして吸収体パターン124とするが、この際、2段階エッチング法を用いる。すなわち、最初にドライエッチングを行い、図13(e)に示すように、吸収体層124aに続いてバッファ層123aをエッチングし、バッファ層123aを若干残した状態でエッチングを止める。次いで、ウェットエッチングを行い、図13(f)に示すように、残ったバッファ層123aを完全に除去して反射層122の表面を露出させる。この方法によれば、ドライエッチングに比べてエッチング選択性の高いウェットエッチングの採用により反射層表面のオーバーエッチングを極力少なくすることができる。

【0008】第2の方法は図14に示す構造のフォトマスクを用いるものであり、P.J.S.Mangat et al.,"EUV m ask fabrication with Cr absorber",Proceedings of S PIEVol.3997,p.76,2000に開示されている。このフォトマスク140は、吸収体パターン145の下にシリコン窒化酸化膜(SiON)からなるバッファ層144が形

成され、さらにその下に膜厚10 n m程度のクロム(C r)膜からなるエッチングストッパ層143が形成されている。このフォトマスク140を製造する際には、図15(a)に示すように、基板141上に多層膜からなる反射層142を形成し、図15(b)に示すように、反射層142上にエッチングストッパ層143aを形成し、図15(c)に示すように、エッチングストッパ層143a上にバッファ層144aを成膜し、図15(d)に示すように、さらにバッファ層144a上に吸収体層145aを成膜する。

【0009】次に、図15(e)に示すように、フォトリソグラフィー技術により吸収体層145aをパターニングして吸収体パターン145とした後、図15(f)に示すように、バッファ層144aをエッチングする。この時、Crに対するSiONのエッチング選択比が高いため、バッファ層144aのエッチングはエッチングストッパ層143a表面で停止する。次いで、図15(g)に示すように、改めてエッチングストッパ層143aを除去して反射層142の表面を露出させる。この方法によれば、エッチングストッパ層の使用によりバッファ層のエッチング時に反射層表面のオーバーエッチングが生じることがない。

### [0010]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記2つの方法にもそれぞれ問題点があった。例えば、第1の方法には、2段階エッチング法を用いることからエッチング工程が複雑になり、工程に費やす手間や時間が多くなるという問題があった。そして、ウェットエッチングがいくらドライエッチングに比べてエッチング選択性が高いといってもエッチングの制御が難しく、エッチング時間等の工程条件によっては反射層の表面に損傷が生じる場合があった。

【0011】一方、第2の方法には、エッチングストッパ層を形成することで工程が複雑になることに加えて、エッチングストッパ層を形成したことでバッファ層のエッチング時には反射層表面のオーバーエッチングを防止できるものの、次工程でエッチングストッパ層を除去する際に反射層表面のオーバーエッチングが生じる恐れがある。すなわち、クロムからなるエッチングストッパ層を反射領域の上に残しておくと、クロム膜は光吸収性が強く、反射層表面での反射が阻害されるため、結局のところ、エッチングストッパ層自体を除去しなければならない。この時、クロムと反射層表面を構成する膜とのエッチング選択比が低ければ、反射層表面がオーバーエッチングされることになる。

【 0 0 1 2 】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、製造工程を複雑にすることなく、製造工程における反射層表面の損傷を防止することのできる反射型フォトマスクを提供することを目的とする。 【 0 0 1 3 】 【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の第1の形態の反射型フォトマスクは、基板と、基板上に形成され、2種の異なる膜が交互に積層された多層膜からなる反射層と、反射層上に形成された金属膜からなるバッファ層と、所定のパターン形状をもってバッファ層上に形成された軟X線を吸収し得る材料からなる吸収体パターンとを有することを特徴とする。

【0014】本発明の第2の形態の反射型フォトマスクは、基板と、基板上に形成され、2種の異なる膜が交互に積層された多層膜からなる反射層と、反射層上に形成された金属膜からなり、所定のパターン形状を有するバッファ層と、バッファ層と同一のパターン形状をもってバッファ層上に形成された軟X線を吸収し得る材料からなる吸収体パターンとを有することを特徴とする。

【0015】本発明の第3の形態の反射型フォトマスクは、基板と、基板上に形成され、2種の異なる膜が交互に積層された多層膜からなる反射層と、反射層上に形成された金属膜からなる第1のバッファ層と、第1のバッファ層上に形成され、所定のパターン形状を有する第2のバッファ層と、第2のバッファ層と同一のパターン形状をもって第2のバッファ層上に形成された軟X線を吸収し得る材料からなる吸収体パターンとを有することを特徴とする。

【0016】本発明者らは、従来用いていたシリコン酸化膜(SiOx)、シリコン窒化酸化膜(SiON)等の半導体材料系のバッファ層に代えて、ある種の金属膜からなるバッファ層を用いた場合、フォトマスクの反射領域にバッファ層を残しても半導体材料系のバッファ層ほどには反射層表面での反射が阻害されない、反射層の構成材料に対する高いエッチング選択比が得られる、との知見を得た。

【0017】この知見によれば、フォトマスクの反射領域にバッファ層を残すことができるので、吸収体パターンのパターニング時にエッチングが反射層表面に達する前にエッチングを停止することができる。したがって、反射層の表面に損傷を与えることがなく、反射率の低下が生じることがない。一方、反射領域のバッファ層を除去する場合でも、反射層の構成材料に対するエッチング選択比が高いために反射層の表面にほとんど損傷を与えることがなく、反射率の低下が生じることがない。

【0018】本発明者らは、バッファ層を構成する金属膜として特にルテニウムが好適であることを見い出した。詳しくは [発明の実施の形態]の項で後述するが、ルテニウムを用いた場合、反射層の構成材料に対して高いエッチング選択比が得られることを実際に確認した。さらに、ルテニウムバッファ層を反射領域上に残す場合、ルテニウムの膜厚を3nm以下とすると、反射層表面が露出している場合よりもむしろ反射率が向上することを見い出した。

【0019】バッファ層を反射領域に残す構成において

は、吸収体のエッチングをジャストエッチングの状態で 止め、反射領域上のバッファ層の膜厚を他の領域(吸収 領域)の膜厚と同一としてもよいし、オーバーエッチン グして結果的に反射領域上のバッファ層の膜厚が他の領 域(吸収領域)よりも薄くなったとしても何ら支障がな い。

【0020】反射層を構成する多層膜を基板上に形成したとき、多層膜の種類に応じて圧縮応力、引張応力のいずれかの内部応力が発生する。したがって、基板と反射層との間に反射層の内部応力と逆向きの内部応力を持つ応力緩和層を設けることによって反射層の内部応力が相殺されて緩和され、フォトマスクの反りを防止することができる。

【0021】反射層を構成する2種の膜としては、モリブデン膜とシリコン膜の組み合わせが屈折率差が最も大きく、最も高い反射率を示すことから最適な組み合わせである。

#### [0022]

【発明の実施の形態】 [第1の実施の形態]以下、本発明の第1の実施の形態を図1~図3、図10を参照して説明する。図1は本実施の形態の反射型フォトマスクを示す断面図、図2はこの反射型フォトマスクの製造方法を説明するための工程断面図である。図1、図2を含む以下の断面図では、図示の都合上、フォトマスクを構成する各層の厚さの比率は実際とは異なっている。本実施の形態では、金属膜からなるバッファ層を反射領域上に残す形態の例を説明する。

【0023】本実施の形態の反射型フォトマスク10は、図1に示すように、シリコン、ガラス等からなる基板11上にモリブデン(Mo)膜とシリコン(Si)膜が交互に多層積層された多層膜からなる反射層12が形成されている。反射層12の最上層はモリブデン膜、シリコン膜のいずれでもよいが、シリコン表面に生成する自然酸化膜の安定性が高いことからシリコン膜を最上層とする方が望ましい。モリブデン、シリコン単層の膜厚は数nm程度、積層数は数十層程度の値で任意に設定することができる。

【0024】なお、反射層12を構成する膜としては、上記モリブデンに代えて、スカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、テクネチウム(Tc)、ルテニウム(Ru)ロジウム(Rh)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、金(Au)等が用いられ、上記シリコンに代えて、炭化シリコン、窒化シリコン、酸化シリコン、窒化ボロン、窒化ベリリウム、酸化ベリリウム、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム等が用いられる。

【0025】反射層12上の全面にルテニウム(Ru)からなるバッファ層13が形成され、Ruバッファ層13が形成され、Ruバッファ層13上には所定のパターンを有する吸収体パターン14が形成されている。反射型フォトマスク10のうち、吸収体パターン14が形成された領域がEUV光を吸収する吸収領域A、吸収体パターン14がなく、Ruバッファ層13の表面が露出した領域が反射領域Rとなる。Ruバッファ層13の膜厚は数nm~数十nm程度で任意に設定することができ、Ruバッファ層13の材料には、Ruの他、Pt、Ir、Pd等の材料を用いることができる。

【0026】吸収体パターン14としては、窒化タンタル(TaN)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、窒化チタン(TiN)、チタン(Ti)、アルミニウム・銅合金(A1-Cu)、NiSi、TaSiN、TiSiN、アルミニウム(A1)等を用いることができる。吸収体パターン14の膜厚は200nm以下とすることが望ましい。

【0027】以下、上記構成の反射型フォトマスク10の製造方法について説明する。まず図2(a)に示すように、基板11上の全面にMo/Si多層膜からなる反射層12を形成する。この際には、成膜法として例えばRFマグネトロンスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法を用いる。なお、スパッタリング条件は使用する装置によって変わる。MoとSiを7nm周期で切り換えて成膜して13. 4nm波長領域で最も大きい反射率を持つように形成する。1周期中のMoの割合は約40%であって、Moの膜厚は約2. 8nm、Siの膜厚は約4. 2nmである。層数は、まずMo/Siを40対成膜した後、最後にSiを成膜するので、合計で81層となる。

【0028】次に、図2(b)に示すように、反射層1 2上の全面にRuからなるバッファ層13を成膜する。 この際には、DCスパッタリング法を用い、スパッタリ ング条件は、例えばDCパワー:1kW、圧力:0.3 Pa、Arガス雰囲気下とする。

【0029】次に、図2(c)に示すように、さらにRuバッファ層13上の全面にTaN等の吸収体層14aを成膜する。この際、吸収体層14aの材料が窒化物の場合には反応性スパッタリング法を用い、その他の場合にはDCスパッタリング法を用いる。

【0030】次に、図2(d)に示すように、フォトリソグラフィー技術により吸収体層14aをパターニングして吸収体パターン14とする。この際には、吸収体層14a上に所望のパターン形状を有するレジストパターン(図示せず)を形成した後、このレジストパターンをマスクとしてECRリアクティブエッチング法を用い、吸収体層14aの材料がTaNの場合、例えばECR方式を用いて使用ガス: $C1_2/Ar=80/40$ ml/min、ECRパワー:600W、RFバイアスパワー:3

【0031】本実施の形態によれば、2段階エッチング を用いた従来例のように製造工程を複雑にすることな く、反射領域上のRuバッファ層13を残しているの で、製造工程における反射層12表面の損傷を確実に防 止することができ、反射率の低下を招くことがない。 【0032】ただし、本実施の形態の場合、反射領域上 にRuバッファ層13が存在しているので、反射率の低 下が懸念される。図10は、反射層上に残すバッファ層 としてSiO<sub>2</sub>とRuを用いた場合の反射率の膜厚依存 性を示すシミュレーション結果であり、横軸が膜厚(n m)、縦軸が反射率である。シミュレーション条件は、 反射層の積層構造を上からSi〇。(Si上の自然酸化 膜を想定、膜厚2nm)、Si(膜厚4.14nm)/ Mo (膜厚2.76nm)の対を40層積層した多層膜 の上にSiO2、Ruのバッファ層をそれぞれ積層した ものとし、EUV光の波長を13.5nm、光入射角を 0°とした。

【0033】 $SiO_2$ バッファ層の場合(図中破線で示す)、曲線が多少波打ちながらも膜厚が増加するにつれて反射率が約0.75から徐々に低下する傾向にある。これに対して、Ruバッファ層の場合(図中実線で示す)、 $SiO_2$ の場合に比べて曲線の波が大きくなり、膜厚 t が $0< t \le 3$  n mの範囲ではバッファ層がない場合に比べてむしろ反射率が向上することがわかった。したがって、Ruバッファ層を残す場合、例えばバッファ層がない場合に対して反射率が10%低下する点までを許容するならば膜厚は6 n m程度というように、製造するフォトマスクにおいて、欲しい反射率に応じて膜厚を適宜設定することができる。上述したように、バッファ層がない場合よりも反射率を大きくできるという点からすれば、Ruバッファ層の膜厚を3 n m以下とすることが望ましい

【0034】[第2の実施の形態]以下、本発明の第2の実施の形態を図4、図5を参照して説明する。図4は

本実施の形態の反射型フォトマスクを示す断面図、図5 はこの反射型フォトマスクの製造方法を説明するための 工程断面図である。本実施の形態では、第1の実施の形態とは逆に、金属膜からなるバッファ層を反射領域上に 残さない形態の例を説明する。

【0035】本実施の形態の反射型フォトマスク20は、図4に示すように、シリコン、ガラス等からなる基板21上にMo/Si多層膜からなる反射層22が形成されている。反射層22の材料としては、Mo/Siの他、第1の実施の形態で例示したものと同じものを用いることができる。モリブデン、シリコン単層の膜厚や積層数も第1の実施の形態と同様である。

【0036】反射層22上に所定のパターン形状を有するルテニウム(Ru)からなるバッファ層23が形成され、Ruバッファ層23上にはRuバッファ層23と同一のパターン形状を有する吸収体パターン24が形成されている。反射型フォトマスク20のうち、吸収体パターン24で覆われた領域が吸収領域A、吸収体パターン24およびRuバッファ層23がなく、反射層22の表面が露出した領域が反射領域Rとなる。Ru以外のバッファ層23の材料および膜厚は第1の実施の形態と同様でよい。吸収体パターン24の材料および膜厚も第1の実施の形態と同様でよい。

【0037】以下、上記構成の反射型フォトマスク20の製造方法について説明する。まず図5(a)に示すように、基板21上の全面にMo/Si多層膜からなる反射層22を形成する。この際には、成膜法として例えばRFマグネトロンスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法を用いる。なお、スパッタリング条件は使用する装置によって変わる。MoとSiを7nm周期で切り換えて成膜して13. 4nm波長領域で最も大きい反射率を持つように形成する。1周期中のMoの割合は約40%であって、Moの膜厚は約2. 8nm、Siの膜厚は約4. 2nmである。層数は、まずMo/Siを40対成膜した後、最後にSiを成膜するので、合計で81層となる。

【0038】次に、図5(b)に示すように、反射層2 2上の全面にRuからなるバッファ層23aを成膜する。この際には、DCスパッタリング法を用い、スパッタリング条件は、例えばDCパワー:1kW、圧力: 0.3Pa、Arガス雰囲気下とする。

【0039】次に、図5(c)に示すように、さらにR uバッファ層23a上の全面にTaN等の吸収体層24 aを成膜する。この際、吸収体層14aの材料が窒化物の場合には反応性スパッタリング法を用い、その他の場合にはDCスパッタリング法を用いる。

【0040】次に、図5(d)に示すように、フォトリソグラフィー技術により吸収体層24aをパターニングして吸収体パターン24とする。この際には、吸収体層24a上に所望のパターン形状を有するレジストパター

ン(図示せず)を形成した後、このレジストパターンをマスクとしてECRリアクティブエッチング法を用い、吸収体層14aの材料がTaNの場合、例えばECR方式を用いて使用ガス:C1₂/Ar=80/40ml/min、ECRパワー:600W、RFバイアスパワー:30W、圧力:5Pa、基板温度:50℃の条件下で少なくともRuバッファ層23a表面が露出するまで吸収体層24aのエッチングを行う。本実施の形態の場合、この後でRuバッファ層23aもエッチングしてしまうので、ジャストエッチングでもオーバーエッチングでも特にかまわない。この後、必要に応じてFIBを用いたマスクリペアを行う。

【0041】次に、図5(e)に示すように、吸収体パターン24をマスクとしてRuバッファ層23aのエッチングを行う。本実施の形態の場合、ここで問題となるのがRuバッファ層23aのエッチング時に反射層22の表面に損傷が生じないかという点である。本発明者らは、ECR(Electron Cycrotron Resonance)方式のドライエッチング装置を用い、使用ガス:C $1_2$ /O $_2$ (C $1_2$ 含有量:30%)、ECRパワー:300W、RFバイアスパワー:30W、基板温度:50Cの条件下でRuバッファ層のエッチングを実際に行ったところ、スパッタリング法により形成したアモルファスSi(反射層の最上層)に対して19. 3: 1という高いエッチング選択比を得ることができた。

【0042】また、従来のバッファ層材料であるSiО₂と本実施の形態で用いたRuとで吸収体層の材料であるTaNのエッチングにおけるエッチング選択比を比較した。使用ガス:С1₂/Ar=80/40ml/min、ECRパワー:600W、RFバイアスパワー:30W、圧力:5Pa、基板温度:50℃の条件下で実際にエッチングを行ったところ、エッチング選択比はSiО₂に対して8:1であったのに対し、Ruに対しては30:1という高いエッチング選択比が得られた。

【0043】このように、本実施の形態によれば、第1の実施の形態と異なり反射領域上のRuバッファ層23aをエッチング、除去しても、エッチング条件の制御によって反射層22の表面のオーバーエッチングを充分に抑制することができ、反射率の低下を防止することができる。

【0044】[第3の実施の形態]以下、本発明の第3の実施の形態を図6~図8を参照して説明する。図6は本実施の形態の反射型フォトマスクを示す断面図、図7はこの反射型フォトマスクの製造方法を説明するための工程断面図である。本実施の形態では、金属膜からなる第1のバッファ層上に半導体材料系からなる第2のバッファ層を形成した形態の例を説明する。

【0045】本実施の形態の反射型フォトマスク30は、図6に示すように、シリコン、ガラス等からなる基板31上にMo/Si多層膜からなる反射層32が形成

されている。反射層32の材料としては、Mo/Siの他、第1の実施の形態で例示したものと同じものを用いることができる。モリブデン、シリコン単層の膜厚や積層数も第1の実施の形態と同様である。

【0047】以下、上記構成の反射型フォトマスク30の製造方法について説明する。まず図7(a)に示すように、基板31上の全面にMo/Si多層膜からなる反射層32を形成する。この際には、成膜法として例えばRFマグネトロンスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法を用いる。なお、スパッタリング条件は使用する装置によって変わる。MoとSiを7nm周期で切り換えて成膜して13.4nm波長領域で最も大きい反射率を持つように形成する。1周期中のMoの割合は約40%であって、Moの膜厚は約2.8nm、Siの膜厚は約4.2nmである。層数は、まずMo/Siを40対成膜した後、最後にSiを成膜するので、合計で81層となる。

【0048】次に、図7(b)に示すように、反射層32上の全面にRuからなる第1のバッファ層33を成膜する。この際には、DCスパッタリング法を用い、スパッタリング条件は、例えばDCパワー:1kW、圧力:0.3Pa、Arガス雰囲気下とする。

【0049】次に、図7(c)に示すように、第1のバッファ層33上の全面に $SiO_x$ 等からなる第2のバッファ層34 aを成膜する。この際には反射層の反射率の変化を最小限に抑えるために低温蒸着が有利であるため、スパッタリング法やプラズマCVD法が用いられる。低温蒸着に際し、 $SiO_x$ の場合にはRFスパッタリング法が主として用いられ、SiONの場合にはプラズマCVD法が主として用いられる。

【0050】次に、図7(d)に示すように、さらに第2のバッファ層34a上の全面にTaN等からなる吸収体層35aを成膜する。この際、吸収体層14aの材料が窒化物の場合には反応性スパッタリング法を用い、その他の場合にはDCスパッタリング法を用いる。

【0051】次に、図7(e)に示すように、フォトリソグラフィー技術により吸収体層35aをパターニングして吸収体パターン35とする。この際には、吸収体層35a上に所望のパターン形状を有するレジストパターン(図示せず)を形成した後、このレジストパターンをマスクとしてECRリアクティブエッチング法を用い、吸収体層14aの材料がTaNの場合、例えばECR方式を用いて使用ガス: $C1_2/Ar=80/40$ ml/min、ECRパワー:600W、RFバイアスパワー:30W、圧力:5Pa、基板温度:50Cの条件下で少なくとも第2のバッファ層34aの表面が露出するまで吸収体層35aのエッチングを行う。この後、必要に応じてFIBを用いたマスクリペアを行う。

【0052】次に、図7(f)に示すように、吸収体パ ターン35をマスクとして第2のバッファ層34aのエ ッチングを行う。この際には、第2のバッファ層34a の材料がSiOxの場合には、例えばECR方式を用い て使用ガス: $Ar/C_4F_8/O_2=200/10/20m$ 1/min、ECRパワー:600W、RFバイアスパワ ー:15W、圧力:1Pa、基板温度:50℃の条件下 で少なくとも第1のバッファ層33の表面が露出するま で第2のバッファ層34aのエッチングを行う。 また、 第2のバッファ層34aの材料がSiONの場合には、 フッ素系のエッチングガスを用いてエッチングが可能で ある。このエッチング工程においては、第1のバッファ 層33がエッチングストッパの役目を果たす。本発明者 が実際にエッチングを行ったところ、エッチングガスと してAr/C4F8/O2ガスを用いた場合、SiOx膜に 対しては、エッチングレートは70ヵm/分以上となっ た。これに対して、Ru膜の場合、同一のエッチングガ スを用いても測定不可能な極少量しかエッチングされ ず、充分にエッチングストッパとして機能することが確 認された。エッチング条件によっては、図8に示すよう に、第1のバッファ層33の表面がわずかにエッチング され、反射領域上の第1のバッファ層33の膜厚が他の 領域(吸収領域)よりも薄くなることもあるが、特に問 題とはならない。以上の工程により、本実施の形態の反 射型フォトマスク30が完成する。

【0053】本実施の形態によれば、2段階エッチングを用いた従来例のように製造工程を複雑にすることなく、反射領域上のRuの第1のバッファ層33を残しているので、製造工程における反射層32表面の損傷を確実に防止することができ、反射率の低下を招くことがない、という第1の実施の形態と同様の効果が得られる。また、第1の実施の形態と同様、反射領域上にRuの第1のバッファ層33が存在していることで反射率の低下が懸念されても、膜厚の制御によりその問題を充分に回避することができる。バッファ層がない場合よりも反射率を大きくできるという点からすれば、膜厚を3nm以下とすることが望ましい。

【0054】[第4の実施の形態]以下、本発明の第4の実施の形態を図9を参照して説明する。図9は本実施の形態の反射型フォトマスクを示す断面図である。本実施の形態の反射型フォトマスクの構成は第1の実施の形態とほぼ同様であり、異なる点は基板と反射層との間に応力緩和層が追加された点のみである。したがって、図9において図1と共通の構成要素には同一の符号を付し、詳細な説明を省略する。

【0055】本実施の形態の反射型フォトマスク40は、図9に示すように、Si、ガラス等からなる基板11上に応力緩和層41が形成され、応力緩和層41上にMo/Si多層膜からなる反射層12が形成されている。そして、反射層12上にRuバッファ層13が形成され、その上に吸収体パターン14が形成されている点は、第1の実施の形態と同様である。応力緩和層41に用いる材料の一例としては、Ru、Mo等を挙げることができる。

【0056】本実施の形態においても、製造工程を複雑にすることなく、製造工程における反射層表面の損傷を確実に防止でき、反射率の低下が生じることがない、という第1の実施の形態と同様の効果が得られる。それに加えて本実施の形態の場合、Mo/Si多層膜からなる反射層12が持つ内部応力とRu、Mo等の単層膜からなる応力緩和層41が持つ内部応力の向きが逆であるため、反射層12の内部応力が相殺されて緩和され、フォトマスクの反りを防止することができる。

【0057】なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば上記実施の形態で例示した各層の材料、膜厚、製造プロセスにおける各種工程条件等の具体的な記載はほんの一例にすぎず、適宜変更が可能である。

# [0058]

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の反射型フォトマスクによれば、製造工程を複雑にすることなく、製造工程における反射層表面の損傷を防止でき、反射率が低下するのを防止することができる。その結果、EUV領域の露光波長を利用した微細加工に好適なものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態の反射型フォトマスクを示す断面図である。

【図2】 同、反射型フォトマスクの製造プロセスを順

を追って示す工程断面図である。

【図3】 同、反射型フォトマスクの他の例を示す断面図である。

【図4】 本発明の第2の実施の形態の反射型フォトマスクを示す断面図である。

【図5】 同、反射型フォトマスクの製造プロセスを順を追って示す工程断面図である。

【図6】 本発明の第1の実施の形態の反射型フォトマスクを示す断面図である。

【図7】 同、反射型フォトマスクの製造プロセスを順を追って示す工程断面図である。

【図8】 同、反射型フォトマスクの他の例を示す断面図である。

【図9】 本発明の第1の実施の形態の反射型フォトマスクを示す断面図である。

【図10】 バッファ層として $SiO_2$ とRuを用いた場合の反射率の膜厚依存性を示すシミュレーション結果である。

【図11】 従来の反射型フォトマスクの一例を示す断面図である。

【図12】 従来の反射型フォトマスクの他の例を示す 断面図である。

【図13】 同、反射型フォトマスクの製造プロセスを順を追って示す工程断面図である。

【図14】 従来の反射型フォトマスクのさらに他の例を示す断面図である。

【図15】 同、反射型フォトマスクの製造プロセスを順を追って示す工程断面図である。

【図16】 マスクリペア工程の様子を説明するための 図である。

## 【符号の説明】

10,20,30,40 反射型フォトマスク

11,21,31 基板

12,22,32 反射層

13,23,23a バッファ層

14, 24, 35, 35a 吸収体パターン

14a, 24a 吸収体層

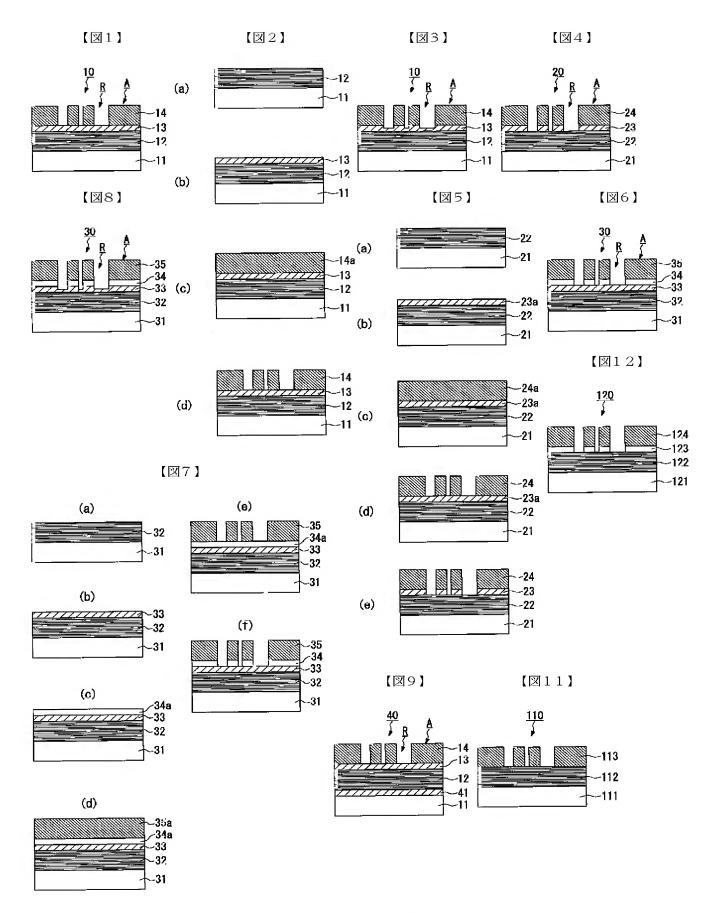
33 第1のバッファ層

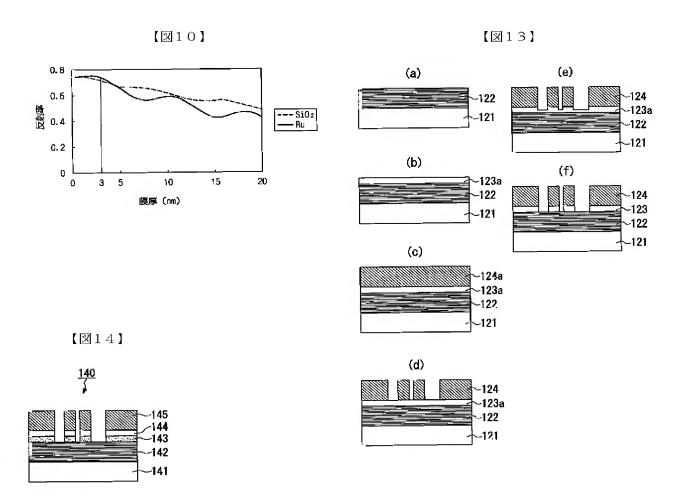
34,34a 第2のバッファ層

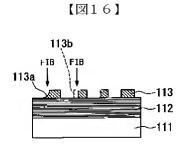
41 応力緩和層

A 吸収領域

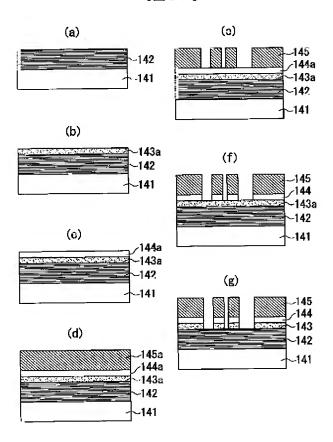
R 反射領域







【図15】



フロントページの続き

(72) 発明者 李 秉澤

神奈川県厚木市森の里若宮3-1 NTT 厚木研究開発センタ内 技術研究組合超先 端電子技術開発機構内

(72)発明者 小川 太郎

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 (72)発明者 星野 栄一

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号 富士通株式会社内

F ターム(参考) 2H095 BA01 BA07 BA10 BB01 BB35 BC05 BC11 BC24 5F046 GD05 GD10 GD15 GD16